

**PROCESS FOR PRODUCING PHENOLIC RESIN COMPOSITE MATERIAL**

**Publication number:** JP2004269801

**Publication date:** 2004-09-30

**Inventor:** GOTO JUNYA

**Applicant:** SUMITOMO BAKELITE CO

**Classification:**

**- international:** C08K3/00; C08G8/04; C08L61/06; C08K3/00;  
C08G8/00; C08L61/00; (IPC1-7): C08G8/04; C08K3/00;  
C08L61/06

**- european:**

**Application number:** JP20030065714 20030311

**Priority number(s):** JP20030065714 20030311

**Report a data error here**

**Abstract of JP2004269801**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing a phenolic resin composite material in which an inorganic substance and a resin component are highly dispersed.

**SOLUTION:** The process for producing the phenolic resin composite material comprises mixing the inorganic substance, water, a phenol and an aldehyde and then bringing the reaction system to a supercritical state or a subcritical state in which the phenol and the aldehyde are subjected to condensation reaction.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO&NCIP

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-269801

(P2004-269801A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 8/04

C08K 3/00

C08L 61/06

F I

C08G 8/04

C08K 3/00

C08L 61/06

テーマコード(参考)

4J002

4J033

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-65714 (P2003-65714)

(22) 出願日 平成15年3月11日(2003.3.11)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 後藤 純也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CC041 CC051 CC061 DE076 DE086

DE146 DE236 DJ016 DJ046 DL006

FA046 FD016 GF00 GH01 GJ01

GN00 GQ00

4J033 CA02 CA03 CA05 CB03 HA01

HA04 HA07 HB04 HB08 HB09

(54) 【発明の名称】 フェノール樹脂複合材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】無機物と樹脂成分が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料を製造する方法を提供する。

【解決手段】無機物と、水、フェノール類、アルデヒド類とを混合したのち、反応系内を超臨界状態または亜臨界状態として、フェノール類とアルデヒド類とを縮合反応させることを特徴とするフェノール樹脂複合材料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

無機物と、水、フェノール類およびアルデヒド類とを混合したのち、超臨界状態または亜臨界状態として、前記フェノール類と前記アルデヒド類とを、縮合反応させることを特徴とするフェノール樹脂複合材料の製造方法。

## 【請求項2】

無機物が、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ、タルク、または、ガラス繊維である、請求項1に記載のフェノール樹脂複合材料の製造方法。

## 【請求項3】

フェノール類が、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニルメタン、または、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである、請求項1または2に記載のフェノール樹脂複合材料の製造方法。

## 【請求項4】

アルデヒド類が、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、または、ベンズアルデヒドである、請求項1～3のいずれかに記載のフェノール樹脂複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール樹脂複合材料の製造方法に関するものである。更に詳しくは、無機物と樹脂成分が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

樹脂中に適宜な無機物を均一に混合・分散させた高分子複合材料は、樹脂単体で用いる場合と比較して、機械強度、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性などに優れた性能を発現する他、導電性や選択吸着性などの高付加価値機能性樹脂に成ることが知られている。これらの優れた性能の発現のためには、樹脂と無機物が極めて良好に混合し、微粒子表面と樹脂が強く結びついている必要がある。

## 【0003】

高分子複合材料を製造する方法として、従来は、加熱により樹脂の低粘度化を行い混練する方法が一般的である。この方法では、あらかじめ製造した樹脂と無機物を混合した後、通常百数十度の高温に加熱しつつ樹脂を低粘度化させた後に、混和機・混練機などの機械で無機物と樹脂を混合して、高分子複合材料を得ることができる。

しかし、この方法では、加熱温度が低い場合に樹脂の低粘度化が不充分であり、樹脂と無機物が高度に分散された複合材料を製造するのは困難である。また、熱硬化性樹脂の場合は、加熱温度が高いと、混練時に樹脂の硬化反応が進行してしまい、成形できなくなるという問題がある。

## 【0004】

近年、上記の高分子複合材料の製造にかかわる課題を解決する方法の1つとして、超臨界流体の有する低粘性、高拡散性、高熱伝導性という特徴を利用して、無機微粒子と高分子の複合材料を製造する方法、およびその装置が検討されている（例えば、特許文献1参照）。この方法では、反応槽に微粒子、モノマー及び重合開始剤等の重合剤、並びに超臨界流体を仕込み、上記反応槽内を超臨界状態にして重合反応を開始させることで、高分子と無機微粒子の複合材料を得ている。すなわち、低粘性・高拡散性の超臨界流体中で、モノマーが重合してポリマーが生成することと並行して、微粒子との混合を行うことで、高度に分散された高分子と微粒子の複合材料を製造できるとしている。

しかし、この方法は、主に超臨界二酸化炭素を反応溶媒としたラジカル重合反応で合成できる、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルと微粒子との複合材料の製造に関するもの

であり、脱水縮合反応で合成されるフェノール樹脂と、無機微粒子との複合材料の製造への適応は困難であった。

【0005】

一方、超臨界流体の特性を利用したフェノール樹脂の合成方法として、ハイオルソ型フェノール樹脂、高分子量フェノール樹脂の合成方法が検討されている（例えば、特許文献2、特許文献3参照）。この方法では、超臨界水あるいは亜臨界水を反応溶媒とすることで、数秒間から数分間という非常に短い反応時間でフェノール樹脂の合成を可能としている。

しかし、上記方法はフェノール樹脂単独の合成を目的としたものであり、無機物とフェノール樹脂との、高分子複合材料製造方法への適応は困難であった。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-181401号公報（第3-6頁）

【特許文献2】

特開2000-198826号公報（第2-3頁）

【特許文献3】

特開2001-072731号公報（第2-4頁）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、短い反応時間で、無機物と樹脂成分が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料を製造する方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、無機物と、水、フェノール類、アルデヒド類とを混合したのち、反応系内を、超臨界状態または亜臨界状態として、フェノール類とアルデヒド類とを縮合反応させることにより、短い反応時間で、無機物と樹脂成分が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料を製造することが可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、

(1) 無機物と、水、フェノール類およびアルデヒド類とを混合したのち、超臨界状態または亜臨界状態として、前記フェノール類と前記アルデヒド類とを、縮合反応させることを特徴とするフェノール樹脂複合材料の製造方法、

(2) 無機物が、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ、タルク、または、ガラス繊維である、前記第(1)項に記載のフェノール樹脂複合材料の製造方法、

(3) フェノール類が、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニルメタン、または、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである、前記第(1)項または第(2)項に記載のフェノール樹脂複合材料の製造方法。

(4) アルデヒド類が、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、または、ベンズアルデヒドである、前記第(1)項～第(3)項のいずれかに記載のフェノール樹脂複合材料の製造方法、

を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明は、無機物と、水、フェノール類、アルデヒド類とを混合したのち、反応系内を超臨界状態または亜臨界状態として反応させ、フェノール樹脂の生成と並行して微粒子との混合を行うことで、無機物と樹脂成分が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料を製造する製造方法に関するものである。

【0011】

本発明において用いる無機物としては、天然無機化合物、あるいは合成無機化合物いずれ

でも良く、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ、タルク、または、ガラス繊維が好適に挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。上記の無機物の形態としては、球形、不規則形状、繊維状、扁平な形状、いずれでも良い。また、上記の無機物の大きさとしては、粒径が数十 $\mu\text{m}$ の粗粒子から、数 $\text{nm}$ 程度の超微粒子であっても良い。

#### 【0012】

また、無機物の添加量は、無機物以外の成分の総和（水、フェノール類、アルデヒド類）100重量部に対して、好ましくは0.05～100重量部の範囲であり、さらに好ましくは、0.1～50重量部の範囲である。上記の添加量の範囲より少ないと、機械強度、耐熱性、耐磨耗性、耐薬品性などに優れた、高性能・高機能なフェノール樹脂複合材料を製造することができなくなることがある。また、添加量が上記範囲よりも多いと、樹脂成分と無機物の分散状態が良くなく、やはり、高性能・高機能なフェノール樹脂複合材料を製造することができなくなることがある。

#### 【0013】

本発明に用いるフェノール類としては、通常のフェノール樹脂合成に使用するフェノール類を用いることができるが、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニルメタン、または、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンが好適に挙げられ、これらの1種、または、2種以上の混合物が好ましい。

#### 【0014】

本発明に用いるアルデヒド類としては、通常のフェノール樹脂合成に使用するアルデヒド類を用いることができるが、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、または、ベンズアルデヒドが好適に挙げられ、これらの1種、または、2種以上の混合物が好ましい。

#### 【0015】

また、本発明における水、フェノール類、アルデヒド類の仕込み比率としては、フェノール類に対するアルデヒド類の仕込みモル比が0.1～1.0、フェノール類に対する水の仕込みモル比が0.01～1.0の範囲が好ましい。より好ましいのは、フェノール類に対するアルデヒド類の仕込みモル比が0.5～0.8、フェノール類に対する水の仕込みモル比が0.2～0.5の範囲である。

#### 【0016】

本発明のフェノール複合材料の製造方法としては、まず、無機物、水、フェノール類、およびアルデヒド類を、加熱・加圧が可能な反応装置に添加して、混合し、次いで、反応処理を行う。無機物、水、フェノール類およびアルデヒド類の予備混合を、反応装置とは別の混合機で混合しても良い。前記反応処理における条件としては、温度および圧力を、通常、温度が200～500℃、圧力が1～60MPaの範囲で、超臨界状態または亜臨界状態に調製すれば良いが、好ましくは、温度が300～400℃、圧力が2～35MPa範囲で温度および圧力を設定すれば良い。温度が上記の範囲よりも低くなると、フェノール樹脂の生成に伴い反応装置内の粘度が上昇して、原料の分散性が低下するため、均一に分散された複合材料の製造が困難になる。さらに、反応速度が小さいため、短時間での反応の終了が困難になる。一方、上記の範囲よりも高い温度になると、熱分解などの副反応が併発して、生成したフェノール樹脂複合材料を構成する樹脂成分の化学構造が変化するため、性能が劣化する場合がある。反応時間は、10分以内の範囲で調節できるが、通常は1秒～1分間の範囲である。前記反応処理における反応装置内の攪拌は必ずしも必要ではないが、攪拌すれば、より効率的に、均一なフェノール樹脂複合材料を製造することができる。また、反応装置の形式としては、回分式の反応槽だけでなく、連続式の管型および攪拌槽型の反応器でも良い。

#### 【0017】

次いで、上記の反応処理により得られた生成物に含まれる未反応の水、フェノール類およびアルデヒド類は、適当な分離方法を施して除去することで、フェノール樹脂と無機物が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料を得ることができる。前記分離方法としては、

フラッシュ蒸留、減圧蒸留、溶媒抽出などの方法が挙げられる。

【0018】

本発明において、得られるフェノール樹脂複合材料に含まれる樹脂成分の重量平均分子量としては、200～10,000程度のものが主であり、原料モノマーの2～100核体程度である。

【0019】

図1に、本発明で、無機物と樹脂成分が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料が製造される概念を示す。図2には、従来の加熱・混練操作によりフェノール樹脂複合材料が製造される概念を示す。

本発明によるフェノール樹脂複合材料は、図1の(1)～(3)手順で製造される。

(1)仕込みの段階では、固体(無機物)/液体(水、フェノール類、アルデヒド類)の2相の状態で存在する。

(2)次いで、高温高压の超臨界状態もしくは亜臨界状態で反応を行うことで、フェノール類とアルデヒド類の重合反応が進行して、生成したフェノール樹脂が反応系内に溶解する。ここで、反応系内が超臨界または亜臨界状態であるために、低粘度・高拡散性という性質を有し、無機物が均一に分散される。

(3)反応系内に無機物が均一に分散された状態で、未反応の水、フェノール類、アルデヒド類を除去することで、無機物とフェノール樹脂が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料が製造される。

【0020】

本発明で得られたフェノール樹脂複合材料は、成形材料、積層板、鋳物、耐火物、研磨布紙、塗料、接着剤の原材料として用いることができる。

具体的には、高強度、高耐熱性、耐磨耗性が要求される自動車部品や、高強度、速硬化性が求められる電気・電子部品、あるいは、耐磨耗性が求められる珪石・研磨布紙用の材料として用いることができる。

【0021】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これによって何ら限定されるものではない。

【0022】

【実施例1】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

無機物として粉末状の水酸化カルシウム(和光純薬製):4.0g、水:20.0g、フェノール類としてフェノール(和光純薬製、特級):50.0g、アルデヒド類としてホルマリン水溶液(和光純薬製、36～38%):30.0gを、オートクレーブ(内容積200cm<sup>3</sup>)に仕込んだのち、加熱して内温を400℃とすることで、反応器内圧を15MPaまで上昇させ高温高压状態とした。反応系内を300rpmで攪拌しながら、400℃、15MPaで1分間保ったのち、冷却して、常温常圧に戻した。反応終了後、生成物と未反応原料の混合物から、常圧および減圧条件下で加熱することで、未反応原料(フェノール、水)を除去して、フェノール樹脂複合材料:68.4gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウム粉末は極めて均一に分散していることを確認した。

【0023】

【実施例2】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、ホルマリン水溶液の量を35.0gに変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料:71.2gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で炭酸カルシウム粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0024】

【実施例3】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、ホルマリン水溶液の量を25.0gに変更した以外は、実施例1と同

様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：65.5gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で炭酸カルシウム粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

#### 【0025】

##### 【実施例4】炭酸カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、無機物として、水酸化カルシウムに代えて、粉末状の炭酸カルシウム（和光純薬製）：9.0gを加えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：70.1gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で炭酸カルシウム粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

#### 【0026】

##### 【実施例5】酸化マグネシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、無機物として、水酸化カルシウムに代えて、粉末状の酸化マグネシウム（和光純薬製）：9.0gを加えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：69.5gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で酸化マグネシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

#### 【0027】

##### 【実施例6】水酸化マグネシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、無機物として、水酸化カルシウムに代えて、粉末状の水酸化マグネシウム（和光純薬製）：9.0gを加えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：70.1gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化マグネシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

#### 【0028】

##### 【実施例7】シリカとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、無機物として、水酸化カルシウムに代えて、シリカ微粒子（電気化学製、FB-74）：50.0gを加えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：112.0gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内でシリカ微粒子は、極めて均一に分散していることを確認した。

#### 【0029】

##### 【実施例8】アルミナとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、無機物として、水酸化カルシウムに代えて、粉末状のアルミナ（和光純薬製）：50.0gを加えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：112gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で粉末状のアルミナは、極めて均一に分散していることを確認した。

#### 【0030】

##### 【実施例9】タルクとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、無機物として、水酸化カルシウムに代えて、粉末状のタルク（和光純薬製）：9.0gを加えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：71.2gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内でタルクは、極めて均一に分散していることを確認した。

#### 【0031】

##### 【実施例10】ガラス繊維とのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、無機物として、水酸化カルシウムに代えて、ガラス繊維（日本板硝子（株）製 RES010-BM）：50.0gを加えた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：110gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内でガラス繊維は、極めて均一に分散していることを確認した。

#### 【0032】

##### 【実施例11】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、オルトクレゾール（和光純薬製）：57.4gを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：66.0gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0033】

〔実施例12〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、パラクレゾール（和光純薬製）：57.4gを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：68.2gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0034】

〔実施例13〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、フェノール（和光純薬製）：24.4gと、2,6-キシレノール（和光純薬製）：31.7gとの混合物を用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：66.5gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0035】

〔実施例14〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、フェノール（和光純薬製）：24.4gと、2,4-キシレノール（和光純薬製）：31.7gとの混合物を用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：64.2gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0036】

〔実施例15〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、レゾルシン（和光純薬製）：58gを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：72.5gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0037】

〔実施例16〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン（東京化成製）：60.0gを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：66.2gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0038】

〔実施例17〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン（東京化成製）：60.0gを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：63.1gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0039】

〔実施例18〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン（東京化成製）：60.0gを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料：62.8gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散し



ていることを確認した。

【0040】

【実施例19】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、フェノール類として、フェノールに代えて、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(関東化学製、鹿特級): 68.4 gを用いた以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料: 60.2 gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0041】

【実施例20】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、アルデヒド類として、ホルマリン水溶液に代えて、パラホルムアルデヒド(和光純薬製): 11.1 gを用い、水の量を38.9 gに変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料: 69.3 gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0042】

【実施例21】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、アルデヒド類として、ホルマリン水溶液に代えて、アセトアルデヒド(和光純薬製): 16.3 gを用い、水の量を33.7 gに変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料: 73.2 gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0043】

【実施例22】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、アルデヒド類として、ホルマリン水溶液に代えて、ベンズアルデヒド(和光純薬製): 39.2 gを用い、水の量を10.8 gに変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料: 96.8 gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0044】

【実施例23】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、反応温度を300℃に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料: 54.4 gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0045】

【実施例24】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、反応温度を360℃に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料: 60.4 gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0046】

【実施例25】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、反応時間を30秒間に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、フェノール樹脂複合材料: 55.4 gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0047】

【実施例26】水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料の製造

実施例1において、反応時間を5分間に変更した以外は、実施例1と同様な操作を行い、

フェノール樹脂複合材料：70.4gを得た。生成したフェノール樹脂複合材料を顕微鏡で観察したところ、複合材料内で水酸化カルシウムの粉末は、極めて均一に分散していることを確認した。

【0048】

〔実施例27〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料を用いたフェノール樹脂成形材料の特性

実施例1で得たフェノール樹脂複合材料：48.0gに対して、ヘキサメチレンテトラミン（和光純薬製、特級）：7.0g、木粉：45.0g重量部を配合して、クッキングミル（松下電器製、ファイバーミキサー）で乾式混合してフェノール樹脂成形材料を得た。これを、プレス成形機（温度：175℃、圧力：10MPa、成形時間：3分間）により、成形し、曲げ強度・曲げ弾性率および熱変形温度の試験片を作製した。曲げ強度・曲げ弾性率、および、熱変形温度の測定は、JIS-K6911「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に準拠して行った。表1に測定結果を示す。

【0049】

【表1】

表1 フェノール樹脂成形材料の機械強度および熱変形温度の測定値

|       | 曲げ強度<br>[MPa] | 曲げ弾性率<br>[GPa] | 熱変形温度<br>[℃] |
|-------|---------------|----------------|--------------|
| 実施例27 | 99            | 7.6            | 190          |
| 実施例28 | 101           | 7.7            | 192          |
| 実施例29 | 98            | 7.5            | 189          |
| 比較例1  | 68            | 6.7            | 165          |
| 比較例2  | 91            | 7.5            | 178          |

【0050】

〔実施例28〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料を用いたフェノール樹脂成形材料の特性

実施例27において、フェノール樹脂複合材料として、実施例2で得たフェノール樹脂複合材料を用いた以外は、実施例27と同様の操作で試験片を作製して、曲げ強度・曲げ弾性率、および熱変形温度を測定した。表1に測定結果を示す。

【0051】

〔実施例29〕水酸化カルシウムとのフェノール樹脂複合材料を用いたフェノール樹脂成形材料の特性

実施例27において、フェノール樹脂複合材料として、実施例3で得たフェノール樹脂複合材料を用いた以外は、実施例27と同様の操作で試験片を作製して、曲げ強度・曲げ弾性率、および熱変形温度を測定した。

表1に測定結果を示す。

【0052】

【比較例1】

通常の合成方法で製造したノボラック型フェノール樹脂を原料として、フェノール樹脂成形材料の試験片を作製して、曲げ強度・曲げ弾性率、および熱変形温度を測定した。

フェノール樹脂成形材料は、ノボラック型フェノール樹脂（住友デュレズ（株）製PR-51714）：45.0g、ヘキサメチレンテトラミン（和光純薬製、特級）：7.0g、木粉：45.0gに対して、水酸化カルシウム（和光純薬製）：3.0gを配合して、クッキングミルで乾式混合して作製したのち、プレス成形機（温度：175℃、圧力：1

0MPa、成形時間：3分間）により成形して試験片を作製した。表に測定結果を示す。

【0053】

【比較例2】

比較例1と同じ配合で各々の原料を混合したのち、さらにニーダーによる熔融混練を施してフェノール樹脂成形材料を得た。これをプレス成形機で成形することで、フェノール樹脂成形材料の試験片を作製して、曲げ強度・曲げ弾性率、および熱変形温度を測定した。ここで、ニーダーによる混練条件は、温度：100℃、回転数：50rpm、混練時間：3分間とした。

【0054】

表1に示した結果からわかるように、本発明で製造したフェノール樹脂複合材料を用いれば、通常の乾式混合やニーダーによる熔融混練により作製したフェノール樹脂成形材料よりも、高い機械強度と、高い熱変形温度を有する、高機能・高性能なフェノール樹脂成形材料を作製することができる。

【0055】

【発明の効果】

本発明によれば、無機物と樹脂成分が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により、無機物と樹脂成分が高度に分散されたフェノール樹脂複合材料が製造される概念図である。

【図2】従来の加熱・混練操作によりフェノール樹脂複合材料が製造される概念図である。

【図1】

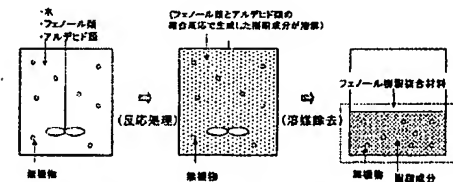


図1 本発明によりフェノール樹脂複合材料が製造される概念図

【図2】

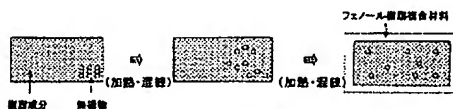


図2 通常の加熱・混練操作によりフェノール樹脂複合材料が製造される概念図

